Beiträge

zur

Kenntniss der Condensationsvorgänge

zwischen

Ketonen und Aldehyden.

Ueber einige Pyrazolderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Carl Niegemann

aus **Cleve.**

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0056

Einleitung.

Bekanntlich wirken condensirende Mittel je nach den Bedingungen auf Acetaldehyd so ein, dass nach der Gleichung:

$$CH_3 - COH + CH_3 - COH = H_2O + CH_2 - CH = CH - COH$$

Crotonaldehyd oder durch additionelle Vereinigung Aldol gebildet wird [1]):

$$CH_3 - COH + CH_3 - COH = CH_3 - CHOH - CH_2 - COH.$$

Entsprechend verhält sich das Aceton; bei Vereinigung zweier Moleküle desselben wird entweder Mesityloxyd [2]) oder der von Heintz [3]) zuerst beobachtete Diacetonalkohol erzeugt:

$$CH_3\text{-}CO + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 = H_2O + CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_3$$

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CO}} + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 = CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{COH}}\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

[1]) Wurtz, Comp. rend. 74, 1361; 92, 1428; Bul. soc. chim. 17, 436. Kekulé, Ann. 162, 93. Lieben und Zeisel, Wien. akad. Ber. 2. Abth. 82, 960.

[2]) Kane, Pogg. Ann. 44, 475. Fittig, Ann. 110, 32.

[3]) Ann. 178, 346.

Es war nun von Interesse, auch die Producte kennen zu lernen, welche sich bei der Condensation von Acetaldehyd und Aceton bilden. Nach ihrer Zusammensetzung mussten sie intermediär sein, einerseits zwischen dem Crotonaldehyd und dem Mesityloxyd, andererseits zwischen dem Aldol und dem Diacetonalkohol.

A priori war zu erwarten, dass in Folge der grösseren Reactionsfähigkeit des Aldehyd-Sauerstoffs der Acetaldehyd in eine der beiden Methylgruppen des Acetons eingreifen werde und entweder Aethylidenaceton:

$$CH_3 - CH = CH - CO - CH_3$$

oder den aldolartigen Körper:

$$CH_3 - CHOH - CH_2 - CO - CH_3$$

bilden würde.

Auf den letzteren Körper trifft die durch Abkürzung von Aldehydalkohol gebildete Bezeichnung „Aldol" nicht mehr zu, da er ein Ketonalkohol ist. Da nun die Bezeichnung „Ketol" bereits für eine andere Körpergruppe vergeben ist, soll die Verbindung im Folgenden als Hydracetylaceton bezeichnet werden.

Versuche, den zwischen dem Crotonaldehyd und dem Mesityloxyd intermediären Körper zu erhalten, hat bereits vor 10 Jahren Herr Prof. Dr. L. Claisen [1]) gemacht, indem derselbe Salzsäuregas auf ein Gemisch von Aldehyd und Aceton einwirken liess. Auf diese Weise gelang es aber nicht, das Aethylidenaceton rein zu erhalten. Offenbar lag der Grund in der nicht zu vermeidenden gleichzeitigen Bildung von Paraldehyd. Da dessen Siedepunkt mit dem des Aethylidenacetons nahe zusammenfallen musste,

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XIV, 2467.

wurde eine Trennung durch fractionirte Destillation zur Unmöglichkeit. Ebenso wenig erzielte C. Beyer[1]), der später diese Versuche aufnahm, ein Resultat.

Dass aber trotzdem die Bildung von Aethylidenaceton resp. Hydracetylaceton sogar in reichlicher Menge stattfindet, beweisen weitere Untersuchungen von C. Beyer[2]) und L. Knorr.[3])

C. Beyer erhitzte eine mit Salzsäuregas gesättigte Aldehyd-Acetonmischung mit salzsaurem Anilin und erhielt αγ-Dimethylchinolin, während Knorr durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf ein ebenfalls mit Salzsäure gesättigtes Gemisch von Aldehyd und Aceton Phenyldimethylpyrazolin darstellte. Die Entstehung beider Körper — sowohl des αγ-Dimethylchinolins als auch des Phenyldimethylpyrazolins — setzt aber unbedingt ein intermediär gebildetes Aethylidenaceton oder eine entsprechende aldolartige Verbindung voraus.

Nach einigen Vorversuchen, die von dem Assistenten des Herrn Professor Dr. L. Claisen, Herrn Dr. Bodewig, ausgeführt, wurde ich mit der Anstellung weiterer Versuche betraut.

Nach dem Vorstehenden war kaum zu erwarten, dass man durch directe Wasserentziehung zwischen Aldehyd und Aceton zu einem reinen Aethylidenaceton kommen würde. Viel aussichtsvoller erschien der Umweg, erst aus Aceton und Aldehyd das zweifellos ziemlich hochsiedende Hydracetylaceton darzustellen und dann durch secundäre Wasserabspaltung Aethylidenaceton zu erhalten. Dafür aber war es zweckmässig, zunächst die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen eine glatte Umwandlung des Aldehydes in Aldol erzielt werden konnte.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 33, 397.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 32, 126; 33, 393.
[3]) Berichte XX, 1105.

Die letztere Reaction wurde bekanntlich von Ad. Wurtz durch Behandlung von Aldehyd mit Salzsäure ausgeführt. Später haben Michael und Kopp[1]) sich mit Vortheil des Kaliumcarbonates als Condensationsmittel bedient. Diese Methode hat durch Newsbury und Orndorf[2]) vor Kurzem eine weitere Ausbildung erfahren. Auch durch Natriumacetat soll nach einer neuerlichen Mittheilung von Lieben[3]) die Aldolbildung ziemlich leicht zu bewirken sein. Ich fand, dass Cyankalium, welches bereits von Knoevenagel[4]) zur Ausführung einiger Condensationen angewandt worden war, in diesem Falle vortreffliche Dienste leistete. Die angestellten Vorversuche, Aldehyd mittelst Cyankalium in Aldol zu verwandeln, sind im experimentellen Theile ausführlich beschrieben.

Diese Methode nun habe ich auch und zwar mit gutem Erfolge auf die Mischung von Aldehyd und Aceton angewandt. Schon unter 0° bewirkte das Cyankalium in wässeriger Lösung eine ziemlich glatte Vereinigung zu Hydracetylaceton. Ohne auf die Eigenschaften dieses Körpers hier schon näher einzugehen, mag doch die merkwürdige Thatsache hervorgehoben werden, dass in der homologen Reihe „Aldol $C_4H_8O_2$, Hydracetylaceton $C_5H_{10}O_2$ und Diacetonalkohol $C_6H_{12}O_2$" der Siedepunkt mit zunehmendem Kohlenstoff nicht steigt, sondern fällt:

Aldol $C_4H_8O_2$	Siedepunkt	181°—183°[5])
Hydracetylaceton $C_5H_{10}O_2$	„	176°—177°
Diacetonalkohol $C_6H_{12}O_2$	„	163°—164°

[1]) Americ. Journ. 5, 190.

[2]) Monatsh. f. Chem. 13, 516–518.

[3]) Monatsh. f. Chem. 13, 519—521.

[4]) Berichte XXV, 295.

[5]) Aldol siedet bekanntlich bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung, indem durch Wasserabspaltung Crotonaldehyd ent-

Auffällig ist ferner, dass Aldol unter gewöhnlichem Druck nur unter Wasserabspaltung siedet, die beiden anderen dagegen ohne Zersetzung, welche Erscheinung indess wohl mit dem niedrigeren Siedepunkte zusammenhängt. Das Hydracetylaceton verbindet sich mit Phenylhydrazin leicht zu dem bei 102°—103° schmelzenden Phenylhydrazon nach folgender Gleichung:

$$\begin{aligned} &CH_3 - CHOH - CH_2 - CO - CH_3 + \\ &\quad C_6H_5 - NH - NH_2 = H_2O + \\ &CH_3 - CHOH - CH_2 - C - CH_3 \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ &\quad C_6H_5 - NH - N \end{aligned}$$

Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers werden im experimentellen Theile ausführlich behandelt werden.

Die Ueberführung in das wasserärmere Aethylidenaceton konnte nicht, wie die entsprechende Umwandlung des Adols, durch einfaches Destilliren unter gewöhnlichem Druck bewirkt werden, leicht aber durch Kochen mit wasserentziehenden Mitteln (Essigsäureanhydrid) oder durch Anwendung höherer Temperatur (Erhitzen im Rohr auf 250°). Bezüglich der Eigenschaften sei auf den experimentellen Theil verwiesen und hier nur die Thatsache hervorgehoben, dass in der Reihe „Crotonaldehyd C_4H_6O, Aethylidenaceton C_5H_8O und Mesityloxyd $C_6H_{10}O$“ der Siedepunkt nicht, wie in der Reihe „Aldol, Hydracetylaceton, Diacetonalkohol“ fällt, sondern steigt:

Crotonaldehyd C_4H_6O	Siedepunkt	104°—105°
Aethylidenaceton C_5H_8O	„	121°
Mesityloxyd $C_6H_{10}O$	„	131°

steht. Der obige Siedepunkt ist berechnet aus dem im Vacuum bei 20 mm bestimmten (81°—83°), gemäss der Erfahrung, dass die Druckverminderung auf 20 mm den Siedepunkt in der Regel um 100° herabsetzt.

Wie bei der Einwirkung von Cyankalium auf Aceton und Aldehyd sich Hydracetylaceton bildete, so war bei der gleichen Behandlung von Aceton und Isobutylaldehyd die Entstehung eines analogen Körpers, nämlich des Hydroisobutyrylaceton, zu erwarten, nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - COH + CH_3 - CO - CH_3 =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CHOH - CH_2 - CO - CH_3$$

Die Reaction verlief jedoch nicht in der gewünschten Weise, sondern ergab vielmehr einen stickstoffhaltigen krystallinischen Körper. Durch eingehende Versuche wurde festgestellt, dass bei der Bildung desselben das Aceton gar nicht in Betracht kam, sondern dass hier lediglich Isobutylaldehyd und Cyankalium aufeinander reagirten. Die Analysen dieser Substanz, welche bei 160°—162° schmolz, ergaben die Formel: $C_9H_{17}NO_2$, wonach sich also ein Molekül Cyanwasserstoff mit zwei Molekülen Isobutylaldehyd verbunden hatten.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Aldols.

$CH_3 — CHOH — CH_2 — COH.$

Zur Gewinnung von Aldol wurden verschiedene, im Folgenden tabellarisch zusammengestellte Vorversuche ausgeführt, zu welchen, wie bereits in der Einleitung erwähnt, Cyankalium in wasseriger Lösung als Condensationsmittel Anwendung fand. Die Einwirkung war eine so lebhafte, dass das in die Flüssigkeit getauchte Thermometer trotz starker Abkühlung derselben mittelst einer aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältemischung bis 0° stieg. Bei einem der ausgeführten Versuche gerieth bei etwas zu schnellem Zusatz des condensirenden Agens der Aldehyd in's Sieden. Es wurde daher mit dem jeweiligen neuen Zufügen von Cyankalium gewartet, bis die Lösung durch längeres Schütteln in der Kältemischung wieder auf —12° abgekühlt war, zumal das sorgfältige Einhalten dieser Bedingung einen sehr wesentlichen Einfluss auf die Quantität der Ausbeute übte. War das Condensationsmittel vollständig zugegeben, so wurde die Flüssigkeit noch einige Zeit hindurch bei 0° sich selbst überlassen. Nach vollendeter Reaction wurde bei den meisten Versuchen der mit Aether versetzten Flüssigkeit eine reichliche Menge festen Kochsalzes zugegeben,

wodurch das von der wässerigen Schicht in Lösung gehaltene Aldol ausgesalzen und zugleich etwa in den Aether übergegangenes Cyankalium beseitigt wurde. Bei zwei Vorversuchen wurde statt des festen Chlornatriums eine heiss gesättigte, wieder erkaltete Lösung desselben verwandt, bei einem weiteren wurde das Cyankalium vollkommen unberücksichtigt gelassen. Die ätherische Schicht wurde im Scheidetrichter von der wässerigen Cyankaliumlösung getrennt und der Aether nach dem Trocknen über Chlorcalcium mit vorgelegtem Hempel'schen Perlendephlegmator abdestillirt. Der Rückstand wurde nun im Vakuum bei 20 mm Druck fractionirt und zunächst der bei 70°--100° übergehende Theil für sich aufgefangen. Dieser lieferte bei nochmaliger Fraction das reine, bei 81°—83° siedende Aldol.

Laufende Nummer	Verwandte Menge Aldehyd	Condensationsmittel	Dauer der Einwirkung	Rohproduct	Ausbeute an reinem Aldol
I.	100 gr Aldehyd in 10 Portionen à 10 gr verarbeitet	10 gr KCN in 30 cbc Wasser gelöst, je Portion 3 cbc Lösung	1/4stündiges Stehen in Eiswasser	70,0 gr	42,0 gr
II.	dito	5 gr KCN in 30 cbc Wasser gelöst, je Portion ebenfalls 3 cbc Lösung	dito	70,0 gr	25,0 gr
III.	100 gr Aldehyd und 200 gr Wasser in 10 Portionen verarbeitet	20 gr KCN in 100 gr Wasser gelöst, gleichfalls in 10 Portionen	1stündiges Stehen in Kältemischung	—	16,0 gr
IV.	dito, doch wurde die Gesammtmenge auf einmal verarbeitet	dito, jedoch ebenfalls auf einmal verarbeitet	15stündiges Stehen im Eisschrank	—	5,0 gr
V.	dito	5 gr KCN in 100 gr Wasser gelöst	20stündiges Stehen im Eisschrank	—	25,0 gr
VI.	dito	2,5 gr KCN in 100 gr Wasser gelöst	dito	84,0 gr	42,0 gr
VII.	dito	1,0 gr KCN in 100 gr Wasser gelöst	dito	68,0 gr	15,0 gr
VIII.	dito	dito	7tägiges Stehen im Eisschrank	79,0 gr	43,0 gr
IX.	dito	dito	32stündiges Stehen bei Kellertemperatur (October)	73,0 gr	32.0 gr

Ausser diesen hier angeführten Versuchen wurde noch bei einem weiteren essigsaures Kalium als condensirendes Agens angewandt, jedoch mit negativem Resultate.

Zur Darstellung des Aldols in grösserer Menge nun eignet sich vor allen, wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, die unter Nr. VI verzeichnete Methode, da sie in kurzer Zeit eine sehr gute Ausbeute gewährt. Von den etwa sonst in Concurrenz kommenden Darstellungsweisen ist Nr. I wegen der zu heftigen Einwirkung des Cyankaliums nicht zu empfehlen, weil dadurch trotz des vorsichtigsten Abkühlens der Aldehyd allzuleicht zum Sieden gebracht wird. Ebenso wenig kann Nr. VIII in Betracht kommen, da hier die nachherige Einwirkung zu lange andauern muss, um eine Nr. VI entsprechende Ausbeute zu erzielen.

Es seien daher im Folgenden nur die genauen Bedingungen angeführt, welche bei dieser Darstellung des Aldols zu beobachten sind.

300,0 gr Aldehyd wurden unter Kühlen mit Eiswasser vorsichtig mit 600,0 gr Wasser verdünnt. Es wurde zu dem Zwecke bei 0° operirt, um Verluste an Aldehyd durch das beim Zusammenbringen beider Körper eintretende starke Erwärmen zu vermeiden. In diese Mischung wurde dann, nachdem die Temperatur unter Zuhülfenahme einer Kältemischung auf —12° erniedrigt war, nach und nach eine Lösung von 7,5 gr Cyankalium in 300 gr Wasser eingetragen. Es trat hierbei eine bedeutende Temperaturerhöhung (etwa bis auf — 5°) ein und musste daher die Flüssigkeit vor jedesmaligem weiteren Zusatz wiederum auf 12° abgekühlt werden. Der Kolbeninhalt, 20 Stunden bei 0° sich selbst überlassen, hatte nach Ablauf dieser Zeit eine glycerinartige Consistenz und schwach weingelbe Färbung angenommen. Mit einer reich-

lichen Menge von Chlornatrium versetzt, schied sich die bis dahin in Lösung gehaltene Cyankaliumschicht ab. Das Condensationsproduct wurde mit dem vierfachen Volumen Aether ausgeschüttelt und der abgehobene Auszug eine Stunde lang über Chlorcalcium getrocknet. Nachdem darauf der Aether mit vorgelegtem Hempel'schen Perlendephlegmator abdestillirt war, lieferte der 240 gr betragende Rückstand 100 gr reines, fast ausschliesslich bei 81°—83° siedendes Aldol, welches bei 80°—90° unter 20 mm Druck aufgefangen wurde. Der verwandte Aldehyd hatte einen kleinen Gehalt von Paraldehyd, daher war die Ausbeute etwas geringer, als nach dem in der Tabelle angegebenen Vorversuch zu erwarten stand.

Darstellung von Crotonaldehyd.

$$CH_3 - CH = CH - COH.$$

Ein Theil des so erhaltenen Aldols wurde einer dreimaligen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, wobei es unter Wasserabspaltung in Crotonaldehyd zerfiel. Die ölige Flüssigkeit wurde nun im Scheidetrichter von dem mitübergegangenen Wasser möglichst getrennt, die wässerige Schicht alsdann noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug über Chlorcalcium getrocknet und mit vorgelegtem Hempel'schen Perlendephlegmator der Aether abdestillirt. Beide Producte wurden nun vereinigt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. Aller Crotonaldehyd ging als farblose, vollkommen reine Flüssigkeit fast ausschliesslich bei 104°—105° über. Die erzielte Ausbeute war nahezu quantitativ.

Darstellung des Hydracetylacetons.

$CH_3 — CHOH — CH_2 — CO — CH_3$.

Zwei Moleküle (105 gr) Aceton wurden unter Abkühlen auf —12° mit einer Lösung von 5 gr Cyankalium in 10 gr Wasser versetzt und hierzu ganz allmählich ein Molekül (40 gr) Aldehyd zugegeben. Die Reaction verlief so stürmisch, dass die Temperatur bis auf 0° stieg und deshalb vor dem jeweiligen neuen Aldehydzusatz die Flüssigkeit durch längeres Umschütteln in der aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältemischung wieder auf 10° abgekühlt werden musste. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es rathsam, sorgfältig darauf zu achten, dass die Temperaturerhöhung, wenn irgend angängig, —5° nicht überschreitet, geht sie über diese Grenze hinaus, so tritt sehr leicht theilweise Verharzung ein. Mit dem Fortschreiten der Einwirkung nahm der Kolbeninhalt eine dickflüssige, glycerinartige Beschaffenheit an. Nach Beendigung des Aldehydzusatzes blieb die Flüssigkeit noch drei Stunden bei 0° sich selbst überlassen und zeigte alsdann eine strohgelbe Färbung. Das Condensationsproduct wurde mit dem anderthalbfachen Volumen Aether geschüttelt und mittelst eines Scheidetrichters von der wässerigen Cyankaliumlösung, welche auch die gelbe Farbe der anfänglichen Mischung aufnahm, getrennt. Der ätherische Auszug wurde mit einer heissgesättigten, wieder erkalteten Kochsalzlösung zur Entfernung des in demselben etwa gelöst gehaltenen Cyankaliums geschüttelt, während aus dem wässerigen Theile durch Zusetzen einer überschüssigen Menge von festem Chlornatrium noch Hydracetylaceton ausgesalzen und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether aufgefangen wurde. Die beiden

abgehobenen ätherischen Lösungen blieben vorerst getrennt eine Stunde lang über Chlorcalcium zum Trocknen stehen. Darauf wurde der Aether mit vorgelegtem Perlendephlegmator abdestillirt und beide Rücksände vereinigt. Nach mehrmaligem Fractioniren im Vakuum bei einem Drucke von 18 mm wurde die Gesammtmenge des Hydracetylacetons bei 75° - 80° aufgefangen. Die Ausbeute betrug 45 % der theoretisch berechneten Menge. Eine Probe bei Atmosphärendruck destillirt, siedete constant bei 176°—177° ohne jegliche Zersetzungserscheinungen.

Das erhaltene Product ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von dem spec. Gewicht 0,986 bei 15° und siedet, wie bereits oben angegeben, unter gewöhnlichem Druck bei 177°, unter vermindertem (20 mm) bei 78°. Mit Wasser ist es in jeglichem Verhältnisse mischbar, ebenso löst es sich in jeder beliebigen Menge Alkohol, Aether und Chloroform, nicht aber in niedrigsiedendem Ligroïn (35° 60°), worin es untersinkt; durch Kaliumcarbonat wird es aus der wässerigen Lösung wieder ausgeschieden. Mit etwas Natriumbisulfit bildet das Hydracetylaceton unter Wärmeentwickelung eine weisse, kleisterartige Masse, während bei Zufügen einer grösseren Menge eine klare, farblose Lösung von sirupartiger Consistenz resultirt. Erhitzen mit Alkali veranlasst eine tief dunkelbraune Färbung; dieselbe Wirkung bringt Zufügen von concentrirter Schwefelsäure bereits in der Kälte hervor. Im Gegensatz zum Aldol, das schon beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck sich verändert, indem Wasser abgespalten wird, ist das Hydracetylaceton sehr beständig. Es bleibt sogar bei dreistündigem Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohre unzersetzt und erst bei 250° tritt Spaltung in Aethylidenaceton und Wasser ein.

Die Analysen ergaben in Uebereinstimmung mit der Formel $C_5H_{10}O_2$ folgende Zahlen:

0,612 gr Substanz gaben 1,318 gr CO_2
und 0,5365 gr H_2O
0,5585 gr Substanz gaben 1,212 gr CO_2
und 0,4915 gr H_2O
0,2595 gr Substanz gaben 0,5615 gr CO_2
und 0,233 gr H_2O

Berechnet für	Gefunden:		
$C_5H_{10}O_2$:	I.	II.	III.
C = 58,82 %	58,73 %	59,16 %	59,00 %
H = 9,8 %	9,73 %	9,77 %	9,98 %

Das Hydracetylaceton erwies sich beim Verbrennen als äusserst flüchtig, weshalb es nur in einem zwei Meter langen Rohre mit Bleichromat richtige Resultate zu erzielen gelang.

Darstellung des Phenylhydrazons des Hydracetylacetons.

$$CH_3 - CHOH - CH_2 - C - CH_3$$
$$\|$$
$$C_6H_5 - NH - N$$

Diese Verbindung war leicht zu fassen, wenn man zu einer Lösung von 10 gr Hydracetylaceton in 20 gr Wasser tropfenweise 11 gr Phenylhydrazin zugab, welches in der genügenden Menge verdünnter Essigsäure gelöst war; hierbei schied sich zunächst ein dickes, braunrothes Oel ab, das bei längerem Stehen in Eiswasser (etwa nach Verlauf einer halben Stunde) zu einer festen, hellgelben Masse erstarrte. Diese wurde von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, mit essigsäurehaltigem Wasser zur Entfernung etwa anhaftenden, unveränderten Phenylhydrazins gewaschen und nach dem Trocknen in

absolutem Aether gelöst. Beim Abkühlen dieser Lösung auf 0 ° krystallisirte nach einiger Zeit das Phenylhydrazid des Hydracetylacetons in schneeweissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 102 ° bis 103 ° schmolzen und an der Luft sich bald bräunten.

Die Analysen ergaben folgende, mit der Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ übereinsimmende Resultate:

0,1088 gr Substanz gaben 0,2736 gr CO_2 und 0,0858 gr H_2O

0,094 gr Substanz gaben 12,3 cbc N bei 20 ° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O$:	Gefunden: I.	II.
C = 68,75 %	68,58 %	
H = 8,33 %	8,76 %	
N = 14,6 %		14,79 %

Darstellung von Aethylidenaceton.

$$CH_3 - CH = CH - CO - CH_3.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung habe ich mich, wie schon Eingangs erwähnt, zweier verschiedener Methoden bedient, und führte sowohl

1) das Kochen des Hydracetylacetons mit Essigsäureanhydrid, wie auch
2) das Erhitzen desselben auf 250 ° im geschlossenen Rohre

zum gewünschten Resultate.

Ad 1 wurde Hydracetylaceton und Essigsäureanhydrid in äquimolecularem Verhältnisse gemischt, in einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen war, eine Stunde gekocht, das Reactionsproduct dreimal im Kohlensäurestrom ohne Thermometer schnell überdestillirt und die so erhaltene, schwach braun gefärbte Flüssigkeit unter Kühlen mit Eiswasser mit

einer concentrirten wässerigen Kaliumcarbonatlösung versetzt, bis alle Säure abgestumpft war. Jetzt wurde mit Aether ausgeschüttelt, die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt und der Aether nach vorherigem Trocknen über Chlorcalcium mit vorgelegtem Perlendephlegmator abdestillirt. Beim nachfolgenden Fractioniren im Kohlensäurestrom ging der grösste Theil bei 120°—135° über. Der Vorlauf, eine Stunde über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, gab nach einer abermaligen fractionirten Destillation noch eine ziemliche Menge des bei 120° bis 135° siedenden Körpers. Beide Fractionen wurden vereinigt und zur Entfernung etwa noch vorhandenen Essigsäureanhydrids nochmals mit wenig Wasser und festem Kaliumcarbonat behandelt und in Aether aufgenommen. Darauf wurde die ätherische Lösung von der wässerigen abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und der verbleibende Rückstand wiederum im Kohlensäurestrom fractionirt. Auf diese Weise wurde reines Aethylidenaceton erhalten, das bei 120° — 126° überging.

Ad 2 wurden etwa 15 gr Hydracetylaceton drei Stunden lang in einem zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt; es trat alsdann eine vollständige Zerlegung in Aethylidenaceton und Wasser ein. Das erstere wurde durch Ausschütteln des Rohrinhaltes mit Aether von dem letzteren getrennt, der Auszug getrocknet und der Aether mit vorgelegtem Perlendephlegmator auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand, im Kohlensäurestrom fractionirt, lieferte reines, bei 121° siedendes Aethylidenaceton.

Dieses zweite Verfahren verdient vor dem ersten den Vorzug, weil es weit bequemer ist und ausserdem nahezu quantitative Ausbeute ergiebt, wenn auch jedesmal nur geringere Mengen verarbeitet werden können.

Das Aethylidenaceton ist eine leicht bewegliche, farblose, wasserhelle Flüssigkeit, die bei 121° siedet, sich an der Luft leicht zersetzt und allmählich gelb färbt, weswegen es in Glasröhren eingeschmolzen aufbewahrt werden muss.

Die Analysen ergaben wegen dieser leichten Zersetzlichkeit nur annähernde Zahlen:

0,2965 gr Substanz gaben 0,768 gr CO_2
und 0,2543 gr H_2O
0,22 gr Substanz gaben 0,5685 gr CO_2
und 0,1883 gr H_2O

Berechnet für C_5H_8O:	Gefunden: I.	II.
C = 71,42 %	70,64 %	70,47 %
H = 9,52 %	9,53 %	9,51 %

Einwirkung von Cyankalium auf Isobutylaldehyd.

Wie schon in der Einleitung angeführt, erhielt ich bei den Versuchen zur Condensation von Isobutylaldehyd und Aceton statt des erwarteten Hydroisobutyrylacetons einen krystallinischen, stickstoffhaltigen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_{17}NO_2$, der den constanten Schmelzpunkt 160° bis 162° zeigte. Um festzustellen, ob zu der Bildung dieser stickstoffhaltigen Substanz ausser dem Cyanwasserstoff, sowohl der Isobutylaldehyd als auch das Aceton oder nur der erstere allein nöthig sein würden, wurde zunächst das Aceton durch verdünnten (50 %) Methylalkohol ersetzt, wobei ebenfalls die Entstehung dieses Körpers constatirt wurde. Da aber der Methylalkohol häufig mit Aceton verunreinigt ist, so war mit Sicherheit die Nicht-

betheiligung desselben bei dem Vorgange noch nicht festgestellt, weshalb bei einem weiteren Versuche an Stelle des Methylalkohols Wasser Verwendung fand; aber auch jetzt entstanden die stickstoffhaltigen Krystalle. Es war hierdurch evident erwiesen, dass nur Isobutylaldehyd und Cyanwasserstoff bei der Bildung dieser Substanz betheiligt waren. Nach Feststellung dieser Thatsache handelte es sich zunächst darum, eine möglichst ergiebige Methode ausfindig zu machen. Bei den angestellten und weiter unten in tabellarischer Uebersicht angegebenen Versuchen wurde Isobutylaldehyd mit 50 % Methylalkohol vermischt und zu dieser Mischung in wechselnden Mengen eine concentrirte wässerige Cyankaliumlösung zugeträufelt. Es trat hierbei eine sehr lebhafte Reaction ein, die sich durch starkes Erwärmen bekundete. Die Flüssigkeit blieb klar und farblos. Aus ihr schieden sich beim Erkalten die Krystalle ab.

Laufende Nummer	Verwandte Mengen Aldehyd u. Lösungsmittel	Menge des Condensationsmittels	Ausbeute
I.	2,5 gr Isobutylaldehyd und 4,2 gr verdünnter (50 %) Methylalkohol	2,25 gr Cyankalium in 4,5 gr Wasser gelöst	0,8 gr
II.	do.	0,5 gr Cyankalium in 1,0 gr Wasser gelöst	0,87 gr
III.	do.	1,0 gr Cyankalium in 2,0 gr Wasser gelöst	1,44 gr
IV.	do.	4,5 gr Cyankalium in 9,0 gr Wasser gelöst	0,44 gr
V.	2,5 gr Isobutylaldehyd und 7,5 gr Wasser	1,0 gr Cyankalium in 2,0 gr Wasser gelöst	1,43 gr

Aus dieser Tabelle ist leicht ersichtlich, dass unter den sub III angegebenen Verhältnissen die beste Ausbeute erzielt wurde, und will ich daher im

Folgenden nur das Verfahren angeben, welches ich bei dieser Darstellung innehielt.

20 gr Isobutylaldehyd wurden in 16,8 gr Methylalkohol, welcher mit der gleichen Menge Wassers verdünnt war, gelöst und hierzu unter Umschütteln und zeitweiligem Abkühlen unter dem Wasserhahne tropfenweise eine Lösung von 8 gr Cyankalium in 16,0 gr Wasser gegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark und bildete nach beendetem Zusatze eine klare, etwas dickliche Lösung, aus der beim Erkalten langsam schöne, tafelförmige, weisse Krystalle sich abscheiden. Die erhaltene Substanz, aus Essigäther umkrystallisirt, wurde in flachen, bisweilen tafelförmigen Prismen vom Schmelzpunkte 156°- 157° gewonnen. Diese Krystalle zeigten basischen Charakter, lösten sich in verdünnter Salzsäure leicht auf und wurden durch Ammoniak als weisser breiartiger Niederschlag wieder gefällt, der aus Methylalkohol in briefcouvertartigdiagonalgestreiften Täfelchen krystallisirt. Die Mutterlauge, mit Wasser versetzt, schied noch eine ziemliche Menge Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 150° -155° lag. Beide Produkte abermals aus siedendem Essigäther umkrystallisirt, besassen den constanten Schmelzpunkt 160°—162°.

Dieser Körper, welchem, wie aus nachstehenden Analysen ersichtlich ist, die Formel $C_9H_{17}NO_2$ zukommt, ist in kaltem Wasser vollständig unlöslich; wird er bis zur Lösung damit gekocht, so nimmt man das Auftreten von Ammoniakgeruch wahr, er löst sich in Methyl- und Aethylalkohol.

Die Analysen ergaben:

0,1508 gr Substanz gaben 0,347 gr CO_2
und 0,142 gr H_2O
0,1685 gr Substanz gaben 0,3903 gr CO_2
und 0,156 gr H_2O

0,083 gr Substanz gaben 6,4 cbc N bei 20 ° und 753 mm

0,1237 gr Substanz gaben 9,2 cbc N bei 20 ° und 753 mm.

Berechnet für $C_9H_{17}NO_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 63,16 %	62,75 %	63,17 %		
H = 9,94 %	10,41 %	10,28 %		
N = 8,19 %			8,72 %	8,42 %

Ueber einige Pyrazolderivate.

Einleitung.

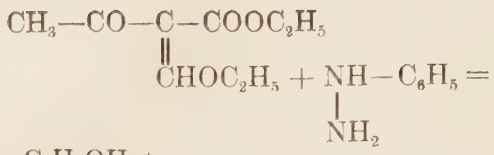
Im Verfolg der Arbeiten über die Oxymethylenderivate des Acetessigäthers, Acetylacetons und des Malonsäureäthers [1]) wurde ich von Herrn Professor Dr. L. Claisen mit der Untersuchung der durch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Aethoxymethylenacetessigäther sich bildenden Verbindungen betraut. Durch Zusammentritt von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Aethoxymethylenacetessigäther entstand unter Austritt von einem Molekül Alkohol als erstes Product eine Substanz, welche das Phenylhydrazid des Aetoxymethylenacetessigäthers darstellte. Hierbei konnte die Reaction in zweifacher Weise verlaufen:

I.

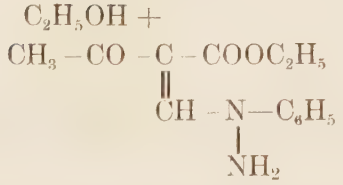
$$\begin{array}{l} CH_3 - CO - C - COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad CHOC_2H_5 + NH_2 - NH - NH - C_6H_5 = \\ \qquad C_2H_5OH + \\ CH_3 - CO - C - COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad CH - NH - NH - C_6H_5 \end{array}$$

[1]) Berichte XXVI, 2729.

oder:



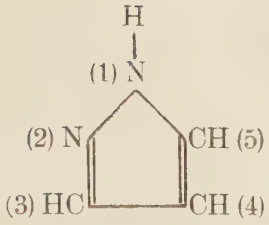
II.



Das Phenylhydrazid bildete sich nur bei sehr niederer Temperatur und auch dann nur bei kurzer Dauer der Einwirkung. Wurde die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur, resp. zwischen 0° und + 5° vorgenommen oder wurden bei niederer Temperatur die beiden Componenten längere Zeit aufeinander einwirken gelassen, so ging die Reaction einen Schritt weiter, indem ausser dem Alkohol noch ein Molekül Wasser abgespalten wurde und Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther resultirte. In diesen letzteren konnte auch das primär entstandene Phenylhydrazid umgewandelt werden, indem man es für sich auf 100°—105° erhitzte oder in salzsaurer Lösung einige Zeit stehen liess. Von dem Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther wurde mit Leichtigkeit nachgewiesen, dass er der 1Phenyl5methyl4carbonsäureäther ist.

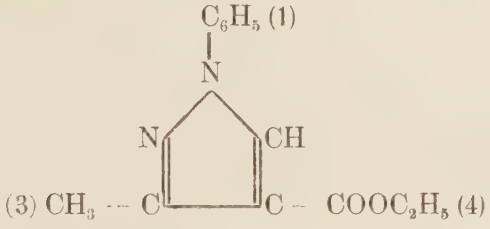
Zur Bezeichnung der Stellung ist die Nomenclatur von Knorr[1]) angewandt, welcher die Plätze der Wasserstoffatome im einfachsten Pyrazol wie folgt nummerirt:

[1]) Ann. 238, 144.



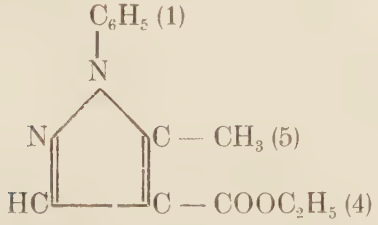
Durch Wechselwirkung von Phenylhydrazin und Aethoxymethylenacetessigäther aufeinander können überhaupt nur folgende zwei Phenylmethylpyrazol-carbonsäureäther entstehen:

I.



oder:

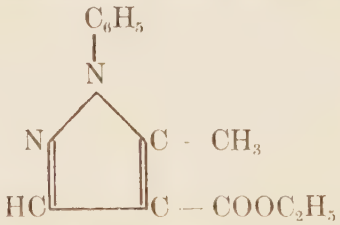
II.



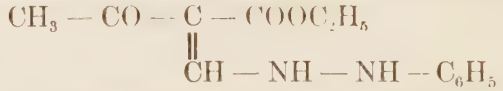
Gebührt dem Körper nun wirklich die erste Formel, so muss die aus demselben gewonnene Carbonsäure bei der trockenen Destillation 1 Phenyl-3methylpyrazol liefern, wenn nicht, so kann nur die Formel II mit (1. 5. 4) Stellung der Substituenten in Betracht kommen. In der That erwies sich nun das aus dem Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther erhaltene Pyrazol mit dem von Claisen und Roosen[1]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxaläther unter Abspaltung von Kohlen-

[1]) Berichte XXIV, 1888.

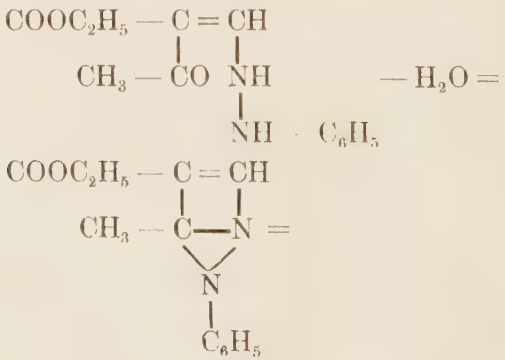
säure dargestellten Pyrazol identisch, und zwar nicht nur seinen physikalischen Eigenschaften — Siedepunkt, specifisches Gewicht und Nichterstarren selbst bei sehr niederer Temperatur (— 100°) — nach, sondern auch bezüglich seiner Jodmethyl- und Jodäthylverbindungen. Es kann demnach der Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther nur die Formel:

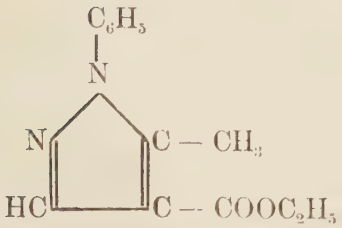


besitzen. Da nun das Phenylhydrazid beim Erhitzen unter Wasserabspaltung ebenfalls diesen Carbonsäureäther bildet, kann für dasselbe keine andere, als die unten stehende Formel angenommen werden:



Der Uebergang dieser bei 88,5° schmelzenden Substanz in den 1Phenyl5methyl4carbonsäureäther lässt sich unter Zugrundelegung einer intermediären Zwischenform in folgender Weise deuten:





Aus dem Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther, welcher regelmässige, bei 54° 55° schmelzende Krystalle bildet, wurde durch Verseifen mit Kalihydrat und Ausfällen mit verdünnter Mineralsäure die freie Phenylmethylpyrazolcarbonsäure in weissen, benzoësäureartigen, ohne Krystallwasser krystallisirende Prismen von dem Schmelzpunkte 168° 169° gewonnen. Das Silbersalz dieser Säure ist ein weisses, amorphes und wenig lichtempfindliches Pulver. Das Calciumsalz derselben stellt farblose, mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisirende, viereckige Täfelchen dar.

Endlich wurde noch die Phenylmethylpyrazolcarbonsäure durch directe Aetherificirung, das heisst durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der freien Säure in Methylalkohol, in ihren Methyläther übergeführt, welcher in weissen, bei 74° 75° schmelzenden Nadeln oder Täfelchen krystallisirt.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Aethoxymethylenacetessigäther.

$$CH_3 - CO - C - COOC_2H_5$$
$$\parallel$$
$$CHOC_2H_5$$

Zur Darstellung dieser Oxymethylenverbindung wurden gleiche Moleküle Acetessigester (100 gr) und Orthoameisensäureäther (114 gr) mit zwei Molekülen (157 gr) Essigsäureanhydrid gemischt, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben über freier Flamme 40 Minuten lang gekocht und sofort der bis 190° siedende Theil bei gewöhnlichem Druck abdestillirt. Der Rückstand wurde alsdann im Vakuum bei 15 mm Druck rectificirt und der bei 145°–160° übergehende Theil getrennt aufgefangen. Dieser lieferte bei abermaliger Fraction im Vakuum (148° bis 156°) den reinen Aethoxymethylenacetessigäther als eine fast farblose, zum grössten Theile bei 150° bis 152° siedende Flüssigkeit. Die Ausbeute aus 500 gr Acetessigäther betrug 450 gr Aethoxymethylenacetessigäther.

Darstellung des Phenylhydrazids aus dem Aethoxymethylenacetessigäther.

$$CH_3 - CO - C - COOC_2H_5$$
$$\parallel$$
$$CH - NH - NH - C_6H_5$$

Zu einer Lösung von 18,6 gr Aethoxymethylenacetessigäther in dem doppelten Volumen absoluten

Aethers wurden nach dem Abkühlen mittelst einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz auf — 10° 10,8 gr Phenylhydrazin tropfenweise zugegeben. Die Einwirkung war so lebhaft, dass eine Temperaturerhöhung bis — 8°, im Anfange sogar bis 0° wahrgenommen werden konnte. Vor dem jedesmaligen neuen Zusatz an Phenylhydrazin musste die Flüssigkeit wieder auf — 10° abgekühlt werden, da allein bei dieser niederen Temperatur fast ausschliesslich Phenylhydrazid gewonnen wurde. Bei höheren Temperaturen, etwa bei 0°, war die Ausbeute nur eine sehr geringe; stieg bei der Reaction die Temperatur bedeutend über 0°, so wurde überhaupt kein Phenylhydrazid erhalten, sondern es spaltete sich noch ein Molekül Wasser ab, unter directer Bildung des Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäthers. Nachdem alles Phenylhydrazin zugefügt war, wurde die klare Lösung in der Kältemischung bei Seite gestellt, worauf nach Verlauf einer Stunde die Abscheidung warzenförmiger Krystalle begann, die nach zwei und einer halben Stunde ihr Ende erreichte. Bei weiterem Stehen über diese Zeit hinaus lösten sich die Krystalle wieder und nach langsamem Verdunsten des Aethers wurde alsdann nur der Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther erhalten.

Das Phenylhydrazid zeigt den Schmelzpunkt 83°—85°, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus mittelsiedendem Ligroïn (60°—100°) bei 88,5° constant bleibt. Es bildet weisse, drusenförmige Nadeln, die leicht in Methylalkohol löslich sind. Aus dieser Lösung werden sie durch Wasser ölig gefällt, erstarren jedoch beim Stehen in Eiswasser bald wieder. Ebenso sind sie in Methylal, Benzol, Chloroform, Aether und Aethylalkohol leicht löslich; unlöslich in niedrigsiedendem Ligroïn (35° bis 60°); ziemlich schwer in mittelsiedendem (60° bis

100 °). Bei 5 Minuten langem Erhitzen auf 100° bis 105° geht das Phenylhydrazid in den Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther über; desgleichen beim Kochen mit mittelsiedendem Ligroïn am Rückflusskühler. In verdünnter Salzsäure löst er sich leicht unter schwacher Gelbfärbung, die jedoch bald wieder verschwindet. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser Lösung ein Oel aus, das in Eiswasser erstarrt und den Schmelzpunkt des Pyrazolcarbonsäureäthers zeigt. Dieselbe Beobachtung wurde beim Lösen in Eisessig gemacht; die Gelbfärbung verschwand hier jedoch erst bei schwachem Erwärmen.

Die Analysen ergaben folgende, mit der Formel $C_{13}H_{16}N_2O_3$ übereinstimmende Zahlen:

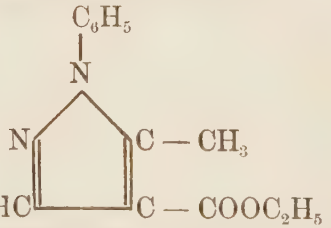
0,1997 gr Substanz gaben 0,4595 gr CO_2 und 0,112 gr H_2O

0,2112 gr Substanz gaben 0,4865 gr CO_2 und 0,117 gr H_2O

0,3882 gr Substanz gaben 39,1 cbc N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{16}H_{13}N_2O_3$:	I.	II.	III.
C = 62,92 %	62,74 %	62,82 %	
H = 6,5 %	6,23 %	6,16 %	
N = 11,29 %			11,33 %

Darstellung des 1 Phenyl 5 methylpyrazol-4 carbonsäureäthyläthers.



Die von dem Phenylhydrazid abgesaugte Mutterlauge erstarrte beim Verdunsten des Aethers unter

reichlicher Wasserabscheidung zu einer gelbbraunen Krystallmasse, die bei 49° - 50° schmolz und den Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäther darstellte. Ausschliesslich gewann man denselben, wenn das Phenylhydrazin auf den Aethoxymethylenacetessigäther bei einer Temperatur, die zwischen 0° und + 5° schwankte, einwirkte. Alsdann entstand, wie bereits erwähnt, kein Phenylhydrazid, welches ja ebenso wenig erhalten wurde, wenn bei niedrigerer Temperatur die Dauer der Einwirkung zwei und eine halbe Stunde überschritt. Beim Verdunsten des Aethers erstarrte das Reactionsproduct zu schönen, prismatischen Massenkrystallen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus niedrigsiedendem Ligroïn bei 54° - 56° schmolzen. Dieser reine Aether bildet ziemlich regelmässige, grosse, farblose Prismen, ist in niedrigsiedendem Ligroïn mässig leicht, in Methyl-, Aethylalkohol und Aether äusserst leicht löslich.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

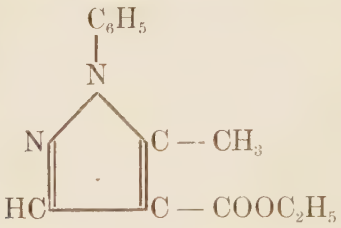
0,202 gr Substanz gaben 0,5046 gr CO_2 und 0,116 gr H_2O

0,099 gr Substanz gaben 10,5 cbc N bei 16° und 753 mm

0,139 gr Substanz gaben 14,7 cbc N bei 16° und 753 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{13}H_{14}N_2O_2$:	I.	II.	III.
C = 67,83 %	68,12 %		
H = 6,09 %	6,38 %		
N = 12,17 %		12,24 %	12,29 %

Darstellung der 1 Phenyl 5 methyl 4 monocarbonsäure.



Phenylmethylpyrazolcarbonsäureäthyläther (15,0 gr) wurde in der zweifachen Menge Alkohol gelöst, hierzu 7,0 gr Aetzkali in wässeriger Lösung zugegeben und dieses Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Der Aether war nach dreieinhalbstündigem Kochen vollkommen verseift und blieb die Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser klar. Nach dem Erkalten wurden unter Kühlen mit Eiswasser die berechnete Menge verdünnter Salzsäure zugefügt, worauf die freie Säure in weissen Nadeln ausfiel. Aus siedendem Wasser mehrere Male umkrystallisirt, schmolzen dieselben constant bei 168° bis 169°.

Die Säure krystallisirt in weissen, benzoësäureartigen, krystallwasserfreien Prismen, welche in Alkohol, Chloroform und Eisessig ziemlich leicht, weniger leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, in kaltem Benzol ziemlich schwer, in heissem leichter löslich, in niedrigsiedendem Ligroïn und kaltem Wasser beinahe unlöslich und selbst in kochendem Wasser einigermassen schwer löslich sind.

Die Analysen ergaben nachfolgende, mit der Formel $C_{11}H_{10}N_2O_2$ übereinstimmende Zahlen:

0,2313 gr Substanz gaben 0,5548 gr CO_2
und 0,1085 gr H_2O
0,2329 gr Substanz gaben 0,554 gr CO_2
und 0,1045 gr H_2O
0,1485 gr Substanz gaben 18,1 cbc N bei 18°
und 751 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{11}H_{10}N_2O_2$:	I.	II.	III.
C = 65,34 %	65,41 %	64,8 %	
H = 4,95 %	5,2 %	4,98 %	
N = 13,86 %			13,89 %

Das Silbersalz fällt als weisser, wenig lichtempfindlicher, amorpher, pulveriger Niederschlag aus, wenn die Lösung des Ammoniumsalzes mit einer Silbernitratlösung versetzt wird.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden 4,0 gr der Säure in der nöthigen Menge Ammoniak und 100 gr Wasser gelöst und hierzu etwas mehr als die berechnete Menge einer 10 % Silbernitratlösung zugefügt. Der Niederschlag, der sich leicht absaugen liess, wurde mit Wasser gut ausgewaschen und unter Lichtabschluss im Vakuum getrocknet.

Die Silber-Bestimmungen ergaben folgende Werthe:

0,219 gr Substanz gaben 0,077 gr Ag
0,664 gr Substanz gaben 0,229 gr Ag.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{11}H_9N_2O_2Ag$:	I.	II.
Ag = 34,95 %	35,16 %	34,49 %

Weiter wurde das Calciumsalz der Pyrazolmonocarbonsäure dargestellt und analysirt. Dasselbe krystallisirte in weissen Täfelchen mit zwei Molekülen Krystallwasser und wurde gewonnen, indem man die wässerige Lösung der Säure mit frisch gefälltem

Calciumcarbonat so lange kochte, bis die Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigte.

Die Calciumbestimmung ergab folgenden Werth:

0,3735 gr Substanz gaben 0,0455 gr CaO.

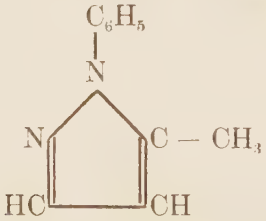
Berechnet für	Gefunden:
$(C_{11}H_9N_2O_2)_2Ca + 2H_2O$:	
$Ca = 8{,}37\ \%$	$8{,}70\ \%$

Die Wasserbestimmung ergab:

0,4595 gr Substanz verloren bei 150° 0,036 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden:
$(C_{11}H_9N_2O_2)_2Ca + 2H_2O$:	
$H_2O = 7{,}53\ \%$	$7{,}83\ \%$

Darstellung des 1Phenyl5methylpyrazols.



35 gr Phenylmethylpyrazolcarbonsäure wurden aus einer Glasretorte destillirt. Dabei ging unter Entwickelung von Kohlensäure das Phenylmethylpyrazol als gelblich gefärbtes Oel neben wenig Wasser über. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wurde das Product bei Atmosphärendruck (753 mm) der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das reine Pyrazol als ein farbloses, bei 260°—261° siedendes Oel (Therm. bis 190° i. D.) gewonnen wurde. Bei längerem Stehen färbte sich die anfangs farblose Flüssigkeit bald gelb. Sie erstarrte in einer Kältemischung nicht, selbst nicht bei — 100° — durch feste Kohlensäure und Aether erzeugt — sondern

nahm nur eine terpentinartige Consistenz an. Das specifische Gewicht betrug bei 15° 1,085.

Beide Eigenschaften charakterisiren allein schon dieses Pyrazol als das von Claisen und Roosen aus dem Acetonoxaläther erhaltene, dessen Constitution von denselben als die des 1Phenyl5methylpyrazols festgestellt worden ist.

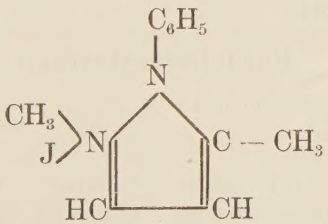
Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,323 gr Substanz gaben 49 cbc N bei 19° und 753 mm
0,321 gr Substanz gaben 49,6 cbc N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_{10}N_2$:	I.	II.
N = 17,72 %	17,24 %	17,48 %

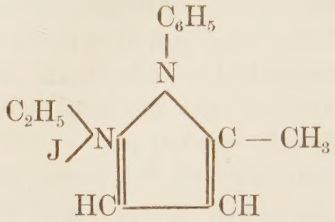
Zum weiteren Vergleich wurden noch das Jodmethylat und das Jodäthylat des Phenylmethylpyrazols dargestellt.

Darstellung des Jodmethylates des 1Phenyl-5methylpyrazols.



5 gr der Base wurden mit 5 gr Jodmethyl in einem geschlossenen Rohre zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Product war fest und krystallisirte aus siedendem Alkohol in kleinen, weissen, bei 296° u. Zers. schmelzenden Täfelchen. In siedendem Alkohol ist das Jodmethylat leicht löslich, während es sich in kaltem Alkohol nur wenig löst, aus welcher Lösung es durch Aether ausgefällt wird. Die Ausbeute ergab die theoretische Menge.

Darstellung des Jodäthylates des 1 Phenyl-5 methylpyrazols.

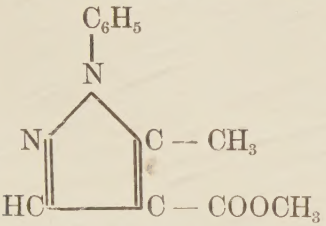


Das Jodäthylat wurde ganz analog dem Jodmethylate gewonnen, indem 5 gr Phenylmethylpyrazol mit 5 gr Jodäthyl in ein Rohr eingeschmolzen und ebenfalls zwei Stunden auf 100° erhitzt wurden. Das Product war fest, gelblich gefärbt und krystallisirte aus wenig siedendem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 208°. Dieselben sind in Alkohol sehr leicht löslich und werden durch Aether aus dieser Lösung krystallinisch gefällt.

In der nachstehenden Tabelle sind beide Pyrazole in übersichtlicher Weise zum Vergleich nebeneinander gestellt.

Phenylmethylpyrazol	
aus Aethoxymethylenacetessigäther.	aus Acetonoxaläther.
Farbloses, in der Kältemischung nicht erstarrendes Oel — selbst nicht bei —100° — vom Siedepunkt 260°—261° (Therm. bis 190° i. D.) bei 753 mm; spec. Gew. 1,085 bei 15°.	Farbloses, in der Kältemischung nicht erstarrendes Oel vom Siedepunkt 254° bis 255° (Therm. bis 190° i. D.) bei 719 mm; spec. Gew. 1,085 bei 15°.
Jodmethylate	
296° u. Zers.	296° u. Zers.
Jodäthylate	
208°	208°

Darstellung von 1 Phenyl 5 methyl 4 monocarbonsäuremethyläther.



Zur Bereitung dieses Aethers wurden 10 gr Phenylmethylpyrazolcarbonsäure in 50 gr absolutem Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet; die Flüssigkeit alsdann gut verschlossen 24 Stunden stehen gelassen, in Eiswasser gegossen und sofort mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug, mehrmals mit einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet, hinterliess beim langsamen Verdunsten den Methyläther, welcher aus niedrigsiedendem Ligroïn in weissen Prismen oder Täfelchen krystallisirte und constant bei 70°—71° schmolz. Die Ausbeute betrug 7 gr Phenylmethylpyrazolcarbonsäuremethyläther.

Die Analysen ergaben:

0,2468 gr Substanz gaben 0,59975 gr CO_2 und 0,132 gr H_2O

0,1935 gr Substanz gaben 0,475 gr CO_2 und 0,0925 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{12}H_{12}N_2O_2$:	I.	II.
C = 66,66 %	66,28 %	66,92 %
H = 5,55 %	5,94 %	5,31 %

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen auf Anregung des Herrn Professor Dr. L. Claisen und unter dessen liebenswürdiger Leitung angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, demselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, welche er mir dabei zu Theil werden liess.